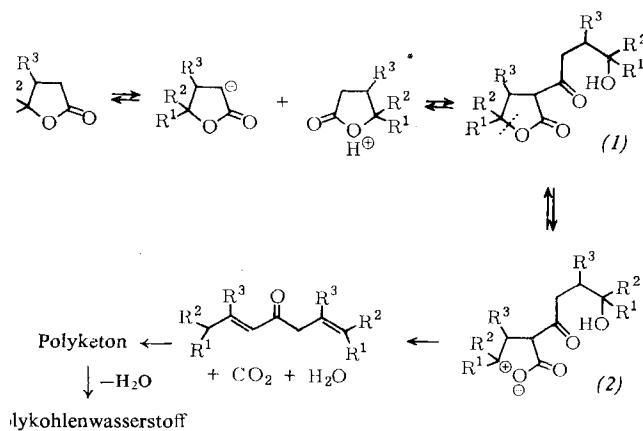


Substituenten beeinflussen die Ringöffnung in Abhängigkeit von ihrer Stellung<sup>[4,5]</sup>.

$\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\delta$ -valerolacton bildet nur Polyester,  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\gamma$ -butyrolacton reagiert überhaupt nicht.  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -butyrolacton dagegen decarboxyliert. Daraus läßt sich schließen, daß bei Blockierung der  $\alpha$ -Stellung keine Decarboxylierung ablaufen kann.



Für das vorgeschlagene Reaktionsschema sprechen folgende Befunde:

1. Der erste Schritt wird durch die Tatsache gestützt, daß die Decarboxylierung durch Basen begünstigt, durch Säuren gehemmt wird.

2. Intermediär wird nach dem Schema ein  $\omega$ -Hydroxy- $\alpha$ -acyllacton (1) gebildet.  $\alpha$ -Acyllactone liefern zunächst Poly- $\beta$ -oxo-säuren, die erst unter Normaldruck schnell decarboxylieren und in Polyketone übergehen. Wasser wird aus den  $\alpha$ -Acyllactonen nicht gebildet, wenn die OH-Gruppe in (1) fehlt. Deswegen wird das Kohlendioxid möglicherweise erst unter Normaldruck abgespalten, denn Wasser scheint bei der  $\text{CO}_2$ -Abspaltung unter sehr hohem Druck eine große Rolle zu spielen.

$\alpha$ -Acyllactone zeigen eine größere Tendenz zur Alkylöffnung als Alkylactone<sup>[4,5]</sup>. Dadurch werden die weiteren Schritte der Reaktion erleichtert und die relativ große Reaktionsfreudigkeit der  $\alpha$ -Acyllactone erklärt.

3. Aus Aceton läßt sich ein Polykondensationsprodukt herstellen, das den aus Lactonen erhaltenen sehr ähnlich ist. Das sollte bei einem Vergleich mit der vorletzten Stufe des Schemas auch erwartet werden, wenn  $R^1 = R^2 = H$  ist.

Damit ist unseres Wissens erstmals gezeigt, daß Drücke von 20–24 kb und Temperaturen unter 200 °C Carbonsäurederivate in Kohlenwasserstoffe überführen können. Weil das Erdöl in seiner Entwicklungsgeschichte nicht über 200 °C heiß gewesen zu sein scheint<sup>[6]</sup>, könnte der Druck bei seiner Bildung eine Rolle gespielt haben. Die Reaktion der Lactone könnte als eine Modellreaktion zur Entstehung bituminöser Stoffe aufgefaßt werden.

[\*] Dr. W. Glet und Prof. Dr. F. Korte  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

[1] F. Korte, W. Glet u. H. Lechner, Z. Naturforsch. 20b, 703 (1965).

[2] F. Korte u. W. Glet, Polymer Letters 4, 685 (1966).

[3] O. H. Wheeler u. E. E. Granell de Rodriguez, J. org. Chemistry 29, 1227 (1964).

[4] C. K. Ingold: Strukture und Mechanism in Organic Chemistry. Cornell University Press, Ithaca 1953, S. 754.

[5] S. Gould: Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie. Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1964, S. 372 ff.

[6] A. F. Dobrianskii, Trudy Vsesoyuz. Neft. Nauč.-Issledovatel. Geologorazvedoč. Inst. 123, Nr. 5, S. 7 (1958); Chem. Abstr. 53, 13910f (1959); A. I. Bogomolov u. V. K. Shamanskii, ibid. 105, Nr. 4, S. 279 (1957); Chem. Abstr. 53, 7736g (1959).

## Untersuchungen zur Biosynthese der D-Apiose

Von H. Grisebach (Vortr.), H. Sandermann und T. Tisue<sup>[\*]</sup>

Unsere Untersuchungen über die Biosynthese der D-Apiose (3-C-Hydroxymethyl-D-erythro-tetrose) in Petersilie mit  $^{14}\text{C}$ - und T-markierten Vorstufen haben ergeben, daß dieser Zucker aus D-Glucose durch eine intramolekulare Umlagerung unter Ausscheren des C-3 gebildet wird; dabei geht das C-6 der Glucose verloren<sup>[1]</sup>. Eine Zwischenstufe dieser Biosynthese ist D-Glucuronsäure (möglicherweise in nucleotidaktiver Form), da sie spezifisch unter Verlust des C-6 in die D-Apiose des Glykosids Apiin eingebaut wird<sup>[2]</sup>.

Beim Übergang D-Glucose  $\rightarrow$  D-Apiose wandert ein H-Atom vom C-4 der Glucose zum C-3' der Apiose, wie mit tritium-markierter Glucose gezeigt wurde<sup>[1]</sup>. D-Apiose wurde in Petersilie in der UDP-Zuckerfraktion nachgewiesen.

Die Inkubation von  $^{14}\text{C}$ -UDP-D-Glucuronsäure mit einer Proteinfaktion aus Aceton-trockenpulver von Petersilie ergab bei Zusatz von NaF oder NaF + NAD eine neue radioaktive Verbindung, aus der durch Hydrolyse radioaktive D-Apiose erhalten wurde.

[\*] Prof. Dr. H. Grisebach, Dipl.-Chem. H. Sandermann und Dr. T. Tisue  
Isotopenabteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität  
78 Freiburg/Br., Albertstraße 21

[1] H. Grisebach u. U. Döbereiner, Biochem. biophys. Res. Commun. 17, 737 (1964); Z. Naturforsch. 21b, 429 (1966).

[2] H. Grisebach u. H. Sandermann jr., Biochem. Z. 346, 322 (1966).

## Enzym-katalysierte Veränderungen der flüchtigen Verbindungen der Erbse

Von W. Grosch<sup>[\*]</sup>

Halbreife, gefriergetrocknete grüne Erbsen wurden mit Wasser extrahiert; der Extrakt wurde nach der Grobfiltration mit  $17500 \times g$  zentrifugiert und der Überstand gefriergetrocknet. Während der aeroben Inkubation des in einem Phosphat-Puffer (pH = 6,5) gelösten Überstandes bei 15 °C mit aus Erbsen isolierten Lipoiden<sup>[1]</sup> zeigte sich die für die lagernde Erbse typische Aromaentwicklung: Das im Laufe der ersten Stunde gebildete Erbsenaroma ging zunehmend in einen Fehlgeruch über.

Zur chemischen Analyse wurden aus den im Puffer emulgierten Lipoiden nacheinander folgende vier Fraktionen im Vakuum abgezogen: 1. die in den Lipoiden gelösten Verbindungen, 2. die während einer „Blindinkubation“ (ohne Überstand) entstehenden Verbindungen, 3. die am der Emulsion zugesetzten Überstand haftenden Verbindungen und 4. die Verbindungen, die sich während der zweistündigen Inkubation der Lipide mit dem Überstand bilden. Das 3. und 4. Destillat wurde mit Äther-Pentan (2:1 v/v) extrahiert und die Extrakte gaschromatographisch-massenspektrometrisch analysiert. Aus den Ergebnissen ließ sich ableiten, daß während der Inkubation bei 15 °C Hexanal, 2-Heptenal, 2,4-Hepta-dienal, Pentanol, 2-Penten-1-ol (?) in höheren Konzentrationen und 2-Pentenal, 2-Hexenal, 3-Pentanon, 3-Octanon, 2-Pentylfuran und Hexanol in geringen Konzentrationen entstanden.

Whitfield und Shipton<sup>[2]</sup> vermuten die Beteiligung des Enzyms Lipoxygenase (EC 1.13.1.13.) an der Bildung von Carbonylverbindungen während der Lagerung unblanchierter Erbsen bei -17,5 °C. Wir isolierten aus gefriergetrockneten Erbsen durch Dialyse und Fällung mit Ammoniumsulfat eine Proteinfaktion<sup>[3]</sup>, deren Lipoxygenase- und Peroxidaseaktivität (bezogen auf das Trockengewicht) 30-mal bzw. 5-mal höher war als in den Erbsen, und inkubierten die Lipide zwei Stunden aerob bei 15 °C mit diesem Präparat. Die gebildeten Carbonylverbindungen wurden als 2,4-Dinitrophenylhydrazone isoliert und analysiert. Ergebnis (in % der gesamten